Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung einwertiger Phenole

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Alexander St. Goar
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 9. März 1926.

Prof. Dr. *H. Rupe*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen IX
Fasciculus Quintus, Jahrgang 1926.

HERRN GEHEIMRAT PROF. MAX BUHLE
IN DRESDEN IN HERZLICHER VEREHRUNG
ZUGEEIGNET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0175

Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung einwertiger Phenole

Laurent und *Gerhardt*[1]) waren die ersten, die Benzoylierungen eines Phenols vornahmen, indem sie durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenol unter gelindem Erwärmen und unter Austritt von Chlorwasserstoff Benzoesäure-phenylester darstellten. Im Laufe der Zeit sind derartige Benzoylierungen von allen möglichen Phenolen ausgeführt worden, so dass es merkwürdig erscheint, dass auf diesem Gebiete bis jetzt fast keine messenden Arbeiten unternommen wurden. Es ist uns nur diejenige von *Bruner* und *Tolloczko*[2]) bekannt, die die Benzoylierung von aliphatischen Alkoholen behandelt.

In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf einwertige Phenole.

Physikalisch-chemischer Teil.

Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturkoeffizient bei der Benzoylierung von Phenol mit äquimolekularen Mengen:

Um die Reaktion im homogenen System messend zu verfolgen, arbeiteten wir nach dem Vorbilde von *Laurent* und *Gerhardt*[1]), indem wir Benzoylchlorid ohne jede Verdünnung auf Phenol einwirken liessen und zwar für das Temperaturintervall von 25—95° in Abständen von je 10°. Da schon bei unseren Vorversuchen leicht zu erkennen war, dass auch bei der Einwirkung der unverdünnten Substanzen und ohne Zusatz eines Katalysators sich eine deutliche und messbare Gesetzmässigkeit im Reaktionsverlauf zeigte, stellten wir es uns als Aufgabe, diese Gesetzmässigkeit genauer zu verfolgen, das heisst reaktionskinetische Messungen in hochkonzentrierten Lösungen auszuführen, wobei die eine Komponente selbst, bei uns das Benzoylhalogenid, als Lösungsmittel diente, und im übrigen festzustellen, ob sich die Reaktionskonstanten auch in diesem Falle nach den üblichen reaktionskinetischen Gleichungen berechnen lassen, die ja streng genommen höchstens bis zu einer Konzentration von $^1/_{75}$-n. gültig sein sollen[3]).

[1]) C. r. **28**, 170 (1849); A. **75**, 75 (1850).
[2]) Bull. intern. acad. Sci. Cracovie, Nov. 1899, 475; Z. physikal. Ch. **36**, 745 (1901).
[3]) *Trautz* und *Volkmann*, Z. physikal. Ch. **64**, 88 (1908).

Ausserdem scheint noch keine reaktionskinetische Arbeit über hochkonzentrierte Lösungen publiziert worden zu sein, obwohl es eine bekannte Tatsache ist, dass die Lösungsmittel einen enormen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Bei den Messungen wurde mit einem elektrisch geheizten Thermostaten gearbeitet, dessen Wasserfüllung mit Paraffinöl bzw. Paraffin überschichtet war und dessen Temperatur durch einen Quecksilber-Toluol-Thermoregulator auf 0,1 bis 0,05° konstant gehalten wurde. Von dem Reaktionsgefäss im Thermostaten führte ein Rohr nach der aussen befindlichen Vorlage, das am äussern Ende eine kugelförmige Erweiterung besass und mit seiner konisch erweiterten Öffnung eben die vorgelegte Lauge berührte, wodurch ein Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit in das Reaktionsgemisch verhindert wurde. Die verwendeten Jenaer Rundkolben sowie alle anderen Reaktions- und Messgeräte wurden zunächst mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sodann durch wiederholtes Ausblasen mit Wasserdampf gereinigt und die einzelnen Messungen einer Versuchsreihe folgendermassen ausgeführt:

In einem Jenaer Rundkolben von 50 cm³ Inhalt wurden 0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid gemischt. Da durch die Lösungswärme des Phenols im Benzoylchlorid das Reaktionsgemisch im Anfang stark abgekühlt wird, so ist keine Gefahr vorhanden, dass man von dem sich abspaltenden Chlorwasserstoff etwas verliert, da die Reaktion bei 5 oder 10° sehr träge verläuft. Man kann daher vor dem Verschliessen des Kolbens das Gemisch bei vorsichtigem und schnellem Arbeiten bequem auf die Temperatur des Thermostaten vorwärmen. Nun wurde das Ableitungsrohr, das einen paraffinierten Kork trägt, fest aufgesetzt und 195 cm³ 0,5-n. Natronlauge vorgelegt, deren Anfangstiter vorher bestimmt wurde, wonach also ihr Anfangsvolumen 200 cm³ beträgt. Die fortschreitende Neutralisation durch die abgespaltene Salzsäure wurde nun in bestimmten Zeitabständen gemessen und zwar so, dass jeweils 5 cm³ der vorgelegten Lauge mit 50 cm³ Wasser verdünnt und mit 0,1-n. Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator auf farblos zurücktitriert wurde, wobei also die zum Zurücktitrieren verbrauchte Schwefelsäure vom Anfangstiter subtrahiert dem abgespaltenen Chlorwasserstoff entspricht, oder die verbrauchten cm³ 0,1-n. Schwefelsäure geben die jeweilige Konzentration $(a-x)$ an. Der Titer der Normallösungen bewegte sich stets zwischen 0,9990 und 1,0010 und wurde bei den Laugen mit reinstem Weinstein bestimmt.

Bei den höheren Temperaturen wurden Ableitungsrohr und Vorlage schon vor dem Vorwärmen eingeschaltet, wobei der Verschlusszapfen des Kolbens selbst ein kleines Thermometer trug, wodurch ein verlustloses Vorwärmen ermöglicht wurde. Da in diesen Fällen die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen sehr gross ist, mussten die ersten Messungen jeder Versuchsreihe von zwei Personen ausgeführt werden, da andernfalls ein Einsaugen der vorgelegten Lauge in das Reaktionsgefäss nicht zu vermeiden war. Speziell bei den höheren Temperaturen konnte leicht festgestellt werden, dass die Reaktion auch ohne Gegenwart von Alkali oder anderen Katalysatoren praktisch vollständig verläuft, indem die Ausbeute an Phenylester 99% betrug.

Die grösste Anzahl paralleler Messungen machten wir bei 25°, bei welcher Temperatur wir auch feststellten, ob die erhaltenen Werte absolute oder nur relative seien. Da die Vorlagen offen sein müssen, um ungehindert pipettieren und das Eintauchen des Absorptionsrohres regulieren zu können, so war wohl zu kontrollieren, ob nicht das Kohlendioxyd der Luft oder im Laboratorium etwa vorhandene

Säuredämpfe einen Einfluss auf die vorgelegte Lauge haben. Wir überzeugten uns, dass nach 48-stündigem Stehenlassen 200 cm^3 0,5-n. Natronlauge in den von uns gewählten Vorlagen absolut keine Veränderung erlitten. Im übrigen wurde immer Sorge getragen, dass während den Messungen, die ja höchstens 12 Stunden dauerten, die Atmosphäre des Arbeitsraumes einwandfrei war. Ferner konnte man annehmen, dass vielleicht Chlorwasserstoff im Reaktionsgemisch gelöst bleibe. Zur Lösung dieser Frage stellten wir Messungen an, bei denen das Benzoylchlorid vorher mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, worauf wir es noch einige Stunden in einem grösseren, mit einem Uhrglas bedeckten Gefäss stehen liessen, um einer Übersättigung vorzubeugen und einen Druckausgleich herbeizuführen. Bei einer anderen Versuchsreihe leiteten wir 0,25 L. kohlendioxydfreie trockene Luft durch das Reaktionsgemisch hindurch, um den ev. zurückgehaltenen Chlorwasserstoff auszutreiben; bei beiden Methoden erhielten wir jedoch Werte, die so wenig von den vorherigen abwichen, dass man annehmen konnte, die gefundenen Werte seien absolute, was wir auch später durch eine Kontrollmethode mit direkter Titration bestätigen konnten. Diese Methode gründet sich auf die Tatsache, dass bei Anwendung von Methylorange als Indikator Benzoylchlorid sich in wässriger Lösung mit Natronlauge unter Bildung von Natriumchlorid und Benzoësäure titrieren lässt. Wir liessen aus praktischen Gründen diesmal nur je 0,01 Mol. Phenol und Benzoylchlorid aufeinander einwirken und verschlossen die Kolben mit einem Bunsenventil. Nach der gewünschten Zeit wurde der Kolben geöffnet, das darin enthaltene Chlorwasserstoffgas schnell durch Einblasen von trockner Luft vertrieben und das Reaktionsgemisch sofort mit 20 cm^3 0,5-n. Natronlauge versetzt, worauf zur Verseifung des noch unzersetzten Benzoylchlorids bis zum Verschwinden des typischen Geruches am Rückflusskühler gekocht wurde. Später titrierten wir mit 0,5-n. Schwefelsäure zurück unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Dieser Umweg musste gewählt werden, da eine rasche Titration des Benzoylchlorids infolge seiner langsamen Zersetzung in wässriger Lösung nicht möglich ist, da es nur in dem Masse titrierbar ist, wie durch die Zersetzung mit Wasser Chlorwasserstoff frei wird. In Acetonlösung ist es ebenfalls nur schlecht, in Benzollösung überhaupt nicht zu titrieren, da es mit letzterem nur unter Zusatz von Aluminiumchlorid eine Reaktion eingeht. In allen diesen Fällen, wo sich neben der Salzsäure auch Benzoesäure abspaltet, wird letztere bei Verwendung von Phenolphtalein mittitriert, während Methylorange, da gegen H-Ion weniger empfindlich, nur auf die stark dissozierte Salzsäure reagiert. Obwohl die Titration mit Methylorange hier etwas schwierig ist, mussten wir es doch dem Phenolphtalein und alizarinsulfosauren Natrium vorziehen, da es bedeutend konstantere Werte lieferte. Die bei dieser Kontrollmethode erhaltenen Resultate ergaben in graphischer Darstellung eine normale

Kurve (Fig. 1) und die nach der Formel II. Ordnung berechneten Werte für k stimmen mit denen der HCl-Gas-Methode sehr gut überein:

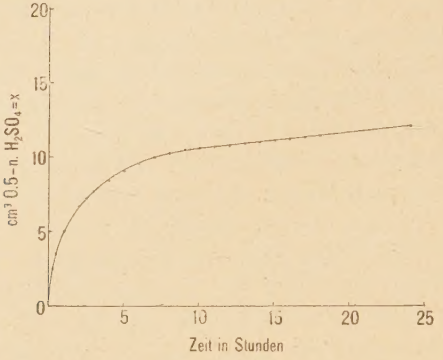


Fig. 1. Kontroll-Methode.

Mittel aus 20 Werten der Kontrollmethode: $k = 0{,}01176$.

Mittel aus 26 Werten der HCl-Gas-Methode: $k = 0{,}01170$.

Tabelle I.

HCl-Gas-Methode: 0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°;

Versuchsreihe III. $a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
0,25	23,35	1,75	0,01241
0,5	21,92	3,08	0,01244
1	19,10	5,90	0,01438
2	16,38	8,62	0,01300
3	14,68	10,32	0,01224
4	13,48	11,52	0,01174
5	12,59	12,41	0,01152
6	12,16	12,84	0,01100
7	11,55	13,45	0,01107
8	11,13	13,87	0,01108
9	10,70	14,30	0,01130
10	10,40	14,60	0,01169
11	10,10	14,90	0,01177
Mittel: $k = 0{,}01197$			

Versuchsreihe IV. $a = 25{,}10$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,10	0	—
0,25	24,21	0,89	0,00619
0,5	22,90	2,20	0,00850
1	18,80	6,22	0,01534
2	16,35	8,75	0,01321
3	14,62	10,48	0,01248
4	13,45	11,65	0,01198
5	12,55	12,55	0,01175
6	12,11	12,99	0,01118
7	11,50	13,60	0,01125
8	11,07	14,03	0,01126
9	10,60	14,50	0,01156
10	10,30	14,80	0,01192
11	10,00	15,10	0,01200
Mittel: $k = 0{,}01143$.			

Mittel aus Versuch III und IV: $k = 0{,}01170$

berechnet nach der Formel: $k = \frac{x\varepsilon^2}{t(a-x)a}$ wobei $\varepsilon = \frac{40}{40-n}$

Tabelle 2.

Kontroll-Methode: 0,01 Mol. Phenol und 0,01 Mol. Benzoylchlorid bei 25°; $a = 12{,}00$ cm³ 0,05-n. Säure. Versuchsreihe I.

t^h	x	$a-x$	k^{II}
0	0	12,00	—
0,25	2,60	9,40	0,01844
0,5	3,50	8,50	0,01372
1	5,00	7,00	0,01190
2	6,65	5,35	0,01036
2,5	7,20	4,80	0,01000
3	7,65	4,35	0,00977
4	8,40	3,60	0,00977
5	9,00	3,00	0,01000
6	9,50	2,50	0,01055
7	9,90	2,10	0,01122
8	10,20	1,80	0,01175
9	10,40	1,60	0,01162
10	10,50	1,50	0,01167
11	10,60	1,40	0,01147
12	10,70	1,30	0,01124
13	10,80	1,20	0,01135
14	10,90	1,10	0,01165
15	11,00	1,00	0,01222
16	11,10	0,90	0,01284
17	11,20	0,80	0,01372
Mittel: $k = 0{,}01176$			

berechnet nach der Formel: $k = \frac{1}{5\,t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$.

Mittel der HCl-Gas-Methode: $k = 0{,}01170$
Mittel der Kontroll-Methode: $k = 0{,}01176$.

Damit ist durch zwei voneinander unabhängige Methoden bewiesen, dass der sonst nur für Gase und verdünnte Lösungen aufgestellte Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$ *hier auch für hochkonzentrierte Lösungen gilt.*

Das bei der Kontrollmethode vom Phenol verbrauchte Alkali wurde, da ohne Einfluss auf unsere Messungen, vernachlässigt.

Um bei beiden Methoden Fehlerquellen nach Möglichkeit auszuschalten oder zu erkennen, untersuchten wir auch die Stabilität des Benzoesäure-phenylesters gegenüber verschiedenen Konzentrationen von Salzsäure und Natronlauge, wobei wir folgendermassen verfuhren: 5 gr Phenylester vom Smp. 68—69°, von unseren Versuchen gewonnen und gereinigt, wurden in einem Becherglas genau abgewogen, mit 50 cm³ Salzsäure

oder Natronlauge versetzt, bei bedecktem Becherglas vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt und 50 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, abgenutscht, gewaschen, getrocknet, gewogen. Auf diese Weise kamen wir zu folgenden Resultaten:

Ester angewandt	behandelt mit 50 cm³	Ester zurückerhalten	angegriffen	
			gr	%
5,0006	HCl 0,1-n.	5,0010	0,0000	0,00
5,0019	HCl 2-n.	4,9883	0,0136	0,23
5,0004	HCl konz.	4,9359	0,0645	1,28
5,0045	NaOH 0,1-n.	4,9090	0,0955	1,82
5,0000	NaOH 0,5-n.	4,9000	0,1000	2,00
5,0116	NaOH 2-n.	4,8555	0,1561	2,88

Die Schwerlöslichkeit des Benzoesäure-phenylesters war schon *Laurent* und *Gerhardt*[1]) bekannt, die ihn als unlöslich auch in kochender Lauge bezeichnen, und es beruht ja gerade auf der Schwerlöslichkeit dieser Benzoylverbindungen die sogenannte *Schotten-Baumann*'sche Reaktion[2]) zur Erkennung von NH_2-, NH-, und OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen. Wie man aus obigen Zahlen ersieht, ist die Stabilität des Phenylesters bei den verschiedensten Verhältnissen sehr gross, also die ev. Gegenreaktion verhältnismässig schwach, was auch die diesbezüglichen Messungen von *Mc Combie* und *Scarborough*[3]) in ihrer Arbeit über die Verseifungsgeschwindigkeit des Phenylbenzoats zeigen. Diese Autoren verseiften 0,05 bis 0,025 Mol. des Esters in alkoholischer Lösung mit 0,25-n. bis 0,125-n. Kalilauge bei 30° und bestimmten die Reaktion als bimolekular mit $k = 0{,}00429$. Wie wir oben zeigten, ist der Einfluss von Chlorwasserstoff noch viel geringer. Ausserdem tritt die Gegenreaktion bekanntlich erst im späteren Verlauf der Reaktion ein, was wir auch durch unsere Messungen von der 13. bis zur 25. Reaktionsstunde bestätigen konnten, indem sich hier für k ein kleinerer Wert ergab. Da die meisten der untersuchten Reaktionsgemische nach 8—12-stündiger Reaktionsdauer fest werden, so ist darin eine weitere Ursache dafür zu erblicken, dass bei längerem Verlauf die k-Werte weniger konstant sind.

Die Bestimmung der spez. Reaktionsgeschwindigkeit k bei verschiedenen Temperaturen ergab, wie normalerweise zu erwarten war, dass dieselbe mit steigender Temperatur zunimmt und zwar in dem Masse, dass sie bei 95° 53 mal so gross ist wie bei 25°. (Figur 2—4; Tabellen: 4—18.) Fig. 3 zeigt den Temperaturverlauf der Konzentration indem die Versuchstemperatur als Abcisse, die Konzentration, also $a—x$ nach jeweils gleicher Zeit, als Ordinate aufgetragen wurde. Man sieht, wie die Konzentration mit steigender Temperatur rasch fällt, die Reaktionsgeschwindigkeit demnach entsprechend ansteigt. In Fig. 4 sieht man die Abhängigkeit der spez. Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient beträgt nach Tabelle 18 zwischen 25° und 95° im Mittel 1,78; die spez. Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt sich also ungefähr pro 10° Temperaturerhöhung.

---

[1]) loc. cit.
[2]) B. **19**, 3218 (1885); **21**, 2744 (1888); **23**, 2962, 3430 (1890); **17**, 2545 (1884).
[3]) Am. Soc. **105**, 1304 (1914); C. **1914** II, 472.

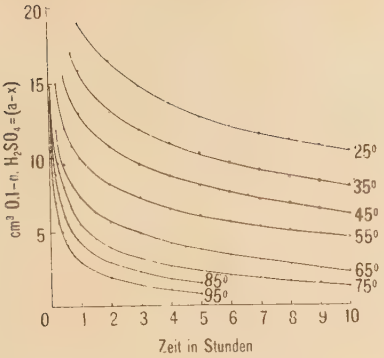


Fig. 2.
Benzoylierung von Phenol bei 25°—95°.

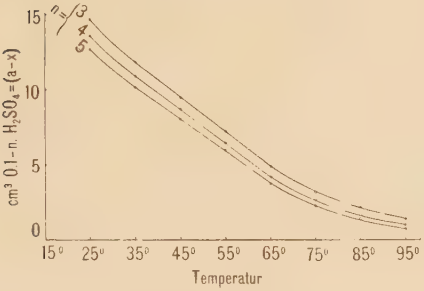


Fig. 3.
Temperaturverlauf der Konzentration bei der Benzoylierung von Phenol bei 25—95° nach *n* Stunden.

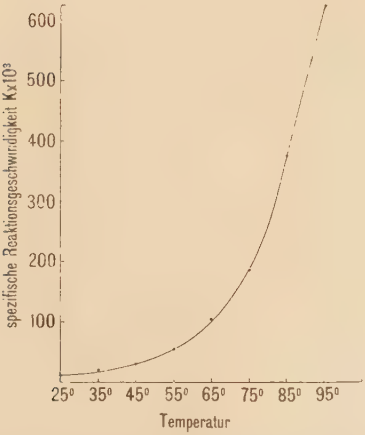


Fig. 4.
Temperaturverlauf der spez. Reaktionsgeschwindigkeit der Benzoylierung von Phenol bei 25—95°.

KONTROLL-METHODE.

Tabelle 3.

x = cm³ 0,5-n. Schwefelsäure nur auf 0,05 cm³ genau abgelesen.
0,01 M. Phenol und 0,01 M. Benzoylchlorid bei 25°. Parallelversuche.

t^h	x_1	x_2	x_3
0	0	0	0
1/4	2,60	2,60	2,50
1/2	3,50	3,50	3,40
1	5,00	4,80	5,00
2	6,65	6,80	6,65
5/2	7,20	7,30	7,20
3	7,65	7,50	7,65
4	8,40	8,40	8,35
5	9,00	9,00	9,00
6	9,50	9,50	9,40
7	9,90	9,95	9,90
8	10,20	10,20	10,30
9	10,40	10,40	10,40
10	10,50	10,50	10,50
11	10,60	10,60	10,60
12	10,70	10,70	10,70
13	10,80	10,80	10,85
14	10,90	10,95	10,90
15	11,00	10,90	11,10
16	11,10	11,10	11,10
17	11,20	11,20	11,20
18	11,30	11,35	11,30
24	12,00	12,00	12,00 $x = a$

Tabelle 4.

HCl-Gas-Methode: Parallelversuche von Phenol und Benzoylchlorid, je 0,1 Mol. bei 25°.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	25,00	25,10	25,00	25,10 $= a$
0,25			23,35	24,21
0,5			21,92	22,90
1	19,12	19,10	19,10	18,88
2	16,51	16,60	16,38	16,35
3	14,75	15,10	14,68	14,62
4	13,62	13,71	13,48	13,45
5	12,71	13,00	12,59	12,55
6	12,19	12,30	12,16	12,11
7	11,60	11,60	11,55	11,50
8	11,11	11,10	11,13	11,07
9	10,69	10,68	10,70	10,60
10	10,32	10,30	10,40	10,30
11	10,02	9,98	10,10	10,00

Tabelle 5.

V und VI unter Durchleiten von Luft;
VII und VIII mit HCl-gesättigtem Benzoylchlorid.

t^h	V $a-x$	VI $a-x$	VII $a-x$	VIII $a-x$
0	25,00	24,90	24,97	24,90 $= a$
0,25	|	|	|	|
0,5	20,83	|	|	|
1	18,25	16,82	18,60	19,53
2	15,18	|	|	|
3	|	12,58	14,97	15,23
4	11,80	11,90	13,90	14,35
5	11,10	11,25	13,15	13,60
6	10,44	10,80	|	13,00
7	9,70	|	11,97	|
8		9,98	11,10	12,27
9		9,60		11,89

Tabelle 6.

Versuchstemperatur 35°.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$
0	25,01	24,94	25,00 $= a$
0,5	18,97	|	19,00
0,75	17,05	|	17,10
1	14,95	15,85	15,89
2	12,61	13,20	13,00
3	11,46	11,95	11,85
4	10,40	11,55	10,90
5	9,85	10,40	10,22
6	9,20	9,70	9,60
7	8,92	9,35	9,05
8	8,39	8,65	8,55
9	7,98	|	8,29
10	7,77	|	8,01
11		7,61	7,70
12		7,39	7,49

Tabelle 7.

Versuchstemperatur 45°

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	24,99	24,95	24,98	25,00 $= a$
0,5	15,60	15,65	|	15,55
1	|	|	12,97	13,00
2	10,53	10,26	10,51	10,70
3	9,20	9,10	9,12	9,51
4	8,85	8,58	|	8,70
5	8,00	8,15	8,25	8,11
6	7,62	7,68	|	7,59
7	7,10	7,05	7,05	7,16
8	6,80	7,00	6,61	6,78
9			6,42	6,40
10			6,15	6,10

Tabelle 8.

Versuchstemperatur: Reihe I und II 55°.
Reihe III und IV 65°

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	24,92	25,00	25,00	25,00 $= a$
0,25	14,60	15,01	11,88	11,88
0,5	11,95	12,01	9,50	9,60
0,75	10,65	10,75	8,22	8,22
1	9,80	9,90	7,35	7,30
1,5	|	|	6,40	6,28
2	8,10	8,21	5,79	5,70
3	7,18	7,25	4,91	|
3,5	|	|	4,55	4,43
4	6,43	6,50	4,20	4,08
4,5	|	|	4,00	3,90
5	5,98	6,03	3,90	3,80
6	5,58	5,61	3,45	3,37
7	5,25	5,30	3,14	3,00
8	5,00	5,04	2,80	2,70
9	4,82	4,85	2,55	2,45
10	4,62	4,65	2,42	2,31

Tabelle 9.

Versuchstemperatur: Reihe I—III 75°.
Reihe IV—VI 85°.

t'	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$	V $a-x$	VI $a-x$
0	24,92	24,90	25,00	24,93	24,90	24,90 $= a$
3	16,58	|	|	20,13	14,67	14,80
6	13,77	12,90	13,91	11,02	10,93	11,20
12	11,03	|	|	9,00	8,95	8,90
18	9,55	|	9,60	7,70	7,65	7,59
24	|	8,80	|	6,84	6,77	6,81
30	8,01	|	8,01	6,05	6,10	6,00
36	7,37	7,65	|	5,25	5,45	5,50
42	6,78	|	6,75	5,05	5,06	5,09
48	6,47	|	|	4,73	4,76	4,76
54	5,58	5,75	|	4,41	4,30	4,50
60	5,23	5,51	5,50	4,20	4,05	4,31
90	4,40	|	4,50	|	|	|
120	3,58	3,85	3,95	2,81	1,94	3,02
180		3,15	3,20	2,20	1,38	2,30
240		2,66	2,65	1,70		1,80
300		2,31	2,30	1,40		1,50
360		2,02	2,00			
420		1,84	1,80			
480		1,64	1,60			
540		1,42	1,45			
600		1,25	1,30			

Tabelle 10.

Versuchstemperatur 95°.

t'	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	24,93	24,91	24,90	25,00 $= a$
2	15,40	|	|	|
3	|	|	13,70	13,75
4	11,10	10,33	|	10,50
6	9,56	9,11	9,05	9,02
12	7,02	7,10	6,95	7,00
18	5,86	5,95	5,58	5,60
24	5,05	5,21	5,01	4,99
30	4,47	4,57	4,37	4,50
36	4,06	4,07	4,09	4,04
42	3,62	3,86	3,84	3,66
48	3,31	3,59	3,82	3,41
54	3,02	3,15	3,37	3,16
60	2,73	2,92	3,16	3,00
120	|	1,95	2,05	1,95
180	|	1,35	1,45	1,40
240	0,95			1,05
300	0,65			0,75

Zu den Tabellen der Parallelversuche ist noch zu bemerken, dass die $(a—x)$-Werte im allgemeinen nur dann nach gleichen Zeiten übereinstimmen müssen, wenn die Titrationen in gleichen Zeitabständen ausgeführt wurden, denn die vorgelegte Lauge vermindert sich bekanntlich nach jeder Titration um 5 cm³.

Tabelle 11.

HCl-Gas-Methode: Phenol und Benzoylchlorid bei 35°.
$a = 25{,}00$ cm³; Versuchsreihe III.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
0,5	19,00	6,00	0,05310
0,75	17,10	7,90	0,02726
1	15,89	9,11	0,02669
2	13,00	12,00	0,02278
3	11,85	13,15	0,01933
4	10,90	14,10	0,01790
5	10,22	14,78	0,01700
6	9,60	15,40	0,01671
7	9,05	15,95	0,01677
8	8,55	16,45	0,01710
9	8,29	16,71	0,01704
10	8,01	16,99	0,01769
11	7,70	17,30	0,01793
12	7,49	17,51	0,01844

Mittel: $k = 0{,}02184$.

Tabelle 12.

Versuchstemperatur: 45° $a = 25{,}00$
Versuchsreihe IV.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
0,5	15,55	9,45	0,05109
1	13,00	12,00	0,04086
2	10,70	14,30	0,03111
3	9,51	15,49	0,02680
4	8,70	16,30	0,02447
5	8,11	16,89	0,02306
6	7,59	17,41	0,02247
7	7,16	17,84	0,02225
8	6,78	18,22	0,02237
9	6,40	18,60	0,02296
10	6,10	18,90	0,02358

Mittel: $k = 0{,}02822$.

Tabelle 13.

Versuchstemperatur: 55° $a = 25{,}00$ cm³
Versuchsreihe: II

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
0,25	15,01	9,99	0,11191
0,5	12,01	12,99	0,09574
0,75	10,75	14,25	0,08229
1	9,90	15,10	0,07357
2	8,21	16,79	0,05343
3	7,25	17,75	0,04518
4	6,50	18,50	0,04182
5	6,03	18,97	0,03932
6	5,61	19,39	0,03836
7	5,30	19,70	0,03776
8	5,04	19,96	0,03767
9	4,85	20,15	0,03844
10	4,65	20,35	0,03842

Mittel: $k = 0{,}05645$.

Tabelle 14.

Versuchstemperatur: 65° $a = 25{,}00$ cm³
Versuchsreihe: IV.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
0,25	11,88	13,12	0,18569
0,5	9,60	15,40	0,14200
0,75	8,22	16,78	0,12672
1	7,30	18,70	0,12644
1,5	6,28	19,72	0,10937
2	5,70	19,30	0,09372
3,5	4,43	20,57	0,07796
4	4,08	20,92	0,08011
4,5	3,90	21,10	0,08006
5	3,80	21,20	0,07897
6	3,37	21,63	0,08140
7	3,00	22,00	0,08724
8	2,70	22,30	0,09063
9	2,45	22,55	0,09682
10	2,31	22,69	0,10058

Mittel: $k = 0{,}10385$.

Tabelle 15.

Versuchstemperatur: 75°. $a = 25{,}00$.
Versuchsreihe: III.

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
6	13,91	11,09	0,33514
18	9,60	15,40	0,23667
30	8,01	16,99	0,19752
42	6,75	18,25	0,19065
60	5,50	19,50	0,18531
90	4,50	20,50	0,16813
120	3,95	21,05	0,15659
180	3,20	21,80	0,14192
240	2,65	22,35	0,14042
300	2,30	22,70	0,14037
360	2,00	23,00	0,14586
420	1,80	23,20	0,15334
480	1,60	23,40	0,16049
540	1,45	23,55	0,24773
600	1,30	23,70	0,18668
Mittel: $k = 0{,}18579$.			

Tabelle 16.

Versuchstemperatur: 85°. $a = 24{,}90$.
Versuchsreihe: VI.

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	24,90	0	—
3	14,80	10,10	0,57604
6	11,20	13,70	0,54357
12	8,90	16,00	0,42020
18	7,59	17,31	0,37588
24	6,81	18,09	0,34837
30	6,00	18,90	0,35017
36	5,50	19,40	0,34687
42	5,09	19,81	0,34889
48	4,76	20,14	0,35363
54	4,50	20,40	0,35963
60	4,31	20,59	0,36501
120	3,02	21,88	0,30288
180	2,30	22,60	0,28871
240	1,80	23,10	0,30497
300	1,50	23,40	0,31325
Mittel: $k = 0{,}37187$			

Tabelle 17.

Versuchstemperatur: 95°. $a = 25{,}00$. Versuchsreihe: IV

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
3	13,75	11,25	0,68786
4	10,50	14,50	0,91682
6	9,02	15,98	0,82486
12	7,00	18,00	0,63463
18	5,60	19,40	0,60334
24	4,99	20,01	0,55500
30	4,50	20,50	0,53544
36	4,04	20,96	0,57585
42	3,66	21,34	0,54208
48	3,41	21,59	0,56280
54	3,16	21,84	0,58440
60	3,00	22,00	0,61070
120	1,95	23,05	0,51775
180	1,40	23,60	0,53198
240	1,05	23,95	0,58393
300	0,75	24,25	0,71852
Mittel: $k = 0{,}62412$.			

Tabelle 18.

Temperaturkoeffizient: $\frac{k_{t+10}}{k_t}$

$\frac{k_{95}}{k_{85}}$: 1,6783	$\frac{k_{65}}{k_{55}}$: 1,8397	$\frac{k_{35}}{k_{25}}$: 1,8731
$\frac{k_{85}}{k_{75}}$: 2,0015	$\frac{k_{55}}{k_{45}}$: 2,0003	Mittel: 1,7820
$\frac{k_{75}}{k_{65}}$: 1,7890	$\frac{k_{45}}{k_{35}}$: 1,2921	

Die Berechnung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit.

a) *Bei der Kontrollmethode:*

Die Anfangskonzentration a wurde empirisch bestimmt als Grenzwert von x nach 24 Stunden Reaktionsdauer. Für $a = 12{,}0$ cm³ 0,5-n. H_2SO_4 müssen wir 60,0 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 setzen, damit wir die gleiche Einheit bekommen wie bei der HCl-Gas-Methode. Nach dieser Umrechnung auf gleiche Einheit erhalten wir die folgenden Gleichungen:

$$k' = 5\,k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right); \qquad \text{daraus folgt für } k \qquad k = \frac{1}{5\,t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right).$$

b) *Bei der HCl-Gas-Methode:*

Hier, wo das in der Vorlage absorbierte Chlorwasserstoffgas absorbiert wird, liegen die Verhältnisse ganz anders, da bei jeder Titration sich die Flüssigkeitsmenge der Vorlage um 5 cm³ verringert. Da wir zu Anfang 200 cm³ in der Vorlage haben, nehmen wir also jedesmal $\frac{1}{40}$ davon weg; um nun den wahren Wert von x zu erhalten, brauchen wir demnach nur den bereits gefundenen Wert mit dem Faktor $\frac{40}{40-n}$ zu multiplizieren, wo n die Anzahl der Titrationen angibt. Für die Bestimmung des Anfangstiters ist $n = 0$. Der Faktor $\frac{40}{40-n}$ sei ε genannt. Verwenden wir die Gleichung für bimolekulare Reaktionen in folgender Form: $a\,k = \frac{x}{t\,(a-x)}$, so erhalten wir durch Multiplikation des x mit ε zunächst den Ausdruck: $a\,k = \frac{x \cdot \varepsilon}{t\,(a - x\,\varepsilon)}$, was für die Rechnung sehr unbequem wäre. Nun können wir aber anstatt x mit ε zu multiplizieren, auch näherungsweise $a-x$ durch ε dividieren und erhalten dadurch: $a\,k = \frac{\frac{x\,\varepsilon}{t\,(a-x)}}{\varepsilon}$, wofür wir auch schreiben können:

$$a\,k = \frac{x\,\varepsilon^2}{t\,(a-x)}\ ; \text{ daraus folgt für } k: \quad k = \frac{x\,\varepsilon^2}{t \cdot a\,(a-x)}$$

Die Benzoylierung des Phenols unter Anwendung von Phenol im Überschuss bei 25°.

Bei Einwirkung von 0,1 Mol. Benzoylchlorid auf 0,3 Mol. Phenol erfuhr die Reaktionsgeschwindigkeit bei 10-stündiger Reaktionsdauer

eine erhebliche Beschleunigung (Fig. 5, Tabelle 19). Die spez. Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich im Vergleich zu derjenigen des Verhältnisses 1 : 1 von $k = 0{,}01170$ auf $k = 0{,}02572$. (Tabelle 21.)

Die Werte für k wurden bei den Versuchen, wo eine der Komponenten im Überschuss angewandt wird, nach der Formel $k = \frac{x\varepsilon^2}{ta(a-x)}$ näherungsweise berechnet.

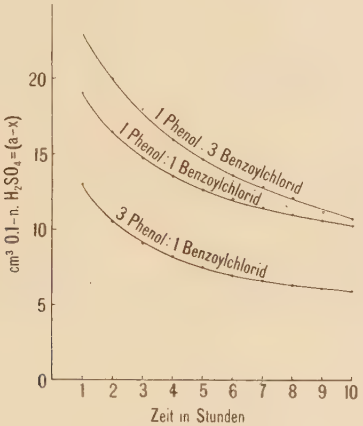


Fig. 5.

Benzoylierung von Phenol mit einer Komponente im Überschuss bei 25°.

Tabelle 19.

Parallelversuche von 0,1 Mol. Benzoylchlorid mit 0,3 Mol. Phenol bei 25°.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$
0	25,02	25,00	25,00 = a
1	13,00	13,50	12,40
2	9,90	10,50	9,70
3	|	9,11	|
4	|	8,25	7,50
4,5	8,00	|	|
5	|	7,61	7,10
6	7,42	7,00	6,78
7	7,10	6,70	6,60
8	6,85	6,35	6,40
9	6,56	6,15	6,27
10	6,35	6,00	6,10

Tabelle 20.

Parallelversuche von: 0,3 Mol. Benzoylchlorid mit 0,1 Mol. Phenol bei 25°.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	25,00	25,00	25,00	25,00
1	22,90	|	23,80	24,10
2	20,00	20,10	21,42	21,95
3	17,25	17,20	18,08	18,65
4	15,16	15,15	15,95	16,80
5	14,10	14,15	14,69	14,80
6	13,19	13,20	13,65	12,98
7	12,47	12,50	12,90	12,40
8	11,75	11,80	12,20	11,85
9	11,07	11,10	11,20	11,20
10	10,42	10,50	10,80	10,50

Tabelle 21.

HCl-Gas-Methode: 0,3 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Versuchsreihe: II. $a = 25{,}00$.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
1	13,50	11,50	0,03581
2	10,50	14,50	0,03056
3	9,11	15,89	0,02707
4	8,25	16,75	0,02505
5	7,61	17,39	0,02388
6	7,00	18,00	0,02373
7	6,70	18,30	0,02293
8	6,35	18,65	0,02295
9	6,15	18,85	0,02268
10	6,00	19,00	0,02252
Mittel: $k = 0{,}02572$.			

Tabelle 22.

0,1 Mol. Phenol und 0,3 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Versuchsreihe: I. $a = 25{,}00$.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
1	22,90	2,10	0,00386
2	20,00	5,00	0,00553
3	17,25	7,75	0,00697
4	15,16	9,84	0,00801
5	14,10	10,90	0,00808
6	13,19	11,81	0,00826
7	12,47	12,53	0,00844
8	11,75	13,25	0,00861
9	11,07	13,93	0,00931
10	10,42	14,58	0,00995
Mittel: $k = 0{,}00770$.			

Benzoylierung von Phenol mit Benzoylchlorid im Überschuss bei 25°.

Wir liessen 0,1 Mol. Phenol und 0,3 Mol. Benzoylchlorid miteinander in Reaktion treten und erhielten einen langsameren Reaktionsverlauf (Fig. 5, s. o., Tabelle 20). Die spez. Reaktionsgeschwindigkeit wurde von $k = 0{,}01170$ auf $k = 0{,}00770$ herabgedrückt. (Tabelle 22.)

Benzoylierung von Phenol bei Anwesenheit von Pyridin.

In der Technik werden die Benzoylierungen vielfach unter Zusatz von Pyridin ausgeführt, indem die Alkohole oder Phenole in 5 bis 10 Teilen Pyridin gelöst werden und nach Kühlung das Säurechlorid zugetropft wird. Einmal wird das Pyridin seiner katalytischen Wirkung wegen gern benutzt und überdies ist es ein bequemes Mittel, um alkaliempfindliche Substanzen zu benzoylieren. Eine ganze Reihe von Autoren[1]) haben mit Säurechloriden Additionsverbindungen des Pyridins erhalten und man schreibt gerade diesen additionellen Verbindungen den vorteilhaften Einfluss zu, den die Anwesenheit des Pyridins bei Acylierungen durch Säurechloride ausübt. Wir überzeugten uns selbst, dass Pyridin schon beim Stehenlassen mit Benzoylchlorid ohne weiteres eine krystalline Masse bildet, die gegen Wasser noch beständiger scheint als Benzoylchlorid und aus der man durch Zusatz von Alkali das Pyridin wieder freimachen kann.

Um die für Messungen günstigsten Bedingungen zu finden, führten wir zunächst einige Handversuche aus. So lösten wir 0,1 Mol Phenol in 0,1 Mol Pyridin, kühlten die Lösung gut ab und setzten dann vorsichtig 0,1 Mol Benzoylchlorid zu, worauf jedoch

[1]) *Meyer-Jacobsohn*, Lehrbuch d. Org. Chem. II, 797 (1920).

trotz guter Kühlung die Temperatur sofort bis über 100° stieg und die Reaktion in kurzer Zeit beendet war, indem das ganze Gemisch vollständig erstarrte. Beim Schmelzen des entstandenen Esters trennte sich derselbe bei 130° vom Pyridin, während er bei ca. 65° fest wurde.

Eine für unsere Methode brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit erhielten wir, wenn wir 0,1 Mol. Phenol in 0,01 Mol. Pyridin unter Kühlung lösten und dann 0,1 Mol. Benzoylchlorid zusetzten. Beim Zusatz des Säurechlorids trat Gelbfärbung ein, die bei 45° wieder verschwand, bei welcher Temperatur in unserer Konzentration auch erst eine messbare Reaktion begann. Hält man bei der Herstellung des Reaktionsgemisches obige Reihenfolge nicht ein, und gibt das Pyridin zum Phenol-Benzoylchloridgemisch zu, so tritt eine unerwünschte Temperaturerhöhung auf und die Reaktion setzt trotz Kühlung zu schnell ein.

Bei den von uns bei 45 und 75° angestellten Versuchen zeigte es sich nun, dass bei Konzentrationen von 1 Teil Benzoylchlorid und 0,1 Teil Pyridin letzteres einen verzögernden Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausübt, während bei Anwendung gleicher Teile die Benzoylierung unter starker Wärmeentwicklung so rasch verläuft, dass sie schon innerhalb einer Minute beendet ist. (Figur 6, Tabelle 23.)

Das Pyridin nimmt natürlich einen Teil des abgespaltenen Chlorwasserstoffs auf. Durch Sättigung von Pyridin mit Chlorwasserstoffgas und nachheriger Titration der gebundenen Salzsäure überzeugten wir uns, dass 1 Mol Pyridin nicht mehr als 1 Mol. HCl aufnimmt. Bei unseren Messversuchen wird also 10% des Chlorwasserstoffs vom Pyridin absorbiert und zwar sind dies die ersten 10%, was dadurch festgestellt werden konnte, dass im Anfang der Reaktion überhaupt kein Chlorwasserstoff entweicht. Da wir nach der Bestimmung der Anfangskonzentration 195 cm³ Lauge in der Vorlage haben, so beträgt der der Messung entzogene Chlorwasserstoff pro Titration $\left(0{,}3647 \cdot \frac{5}{195}\right)$ gr

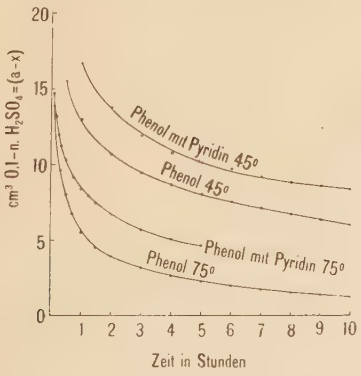


Fig. 6.
Benzoylierung bei Anwesenheit von Pyridin bei 45 und 75°.

oder in cm³ 0,1-n. : 2,56, welcher Wert in unseren Tabellen schon von dem durch Titration gefundenen $a—x$ substrahiert ist. Durch Anwendung von Pyridinhydrochlorid könnte man natürlich eventuell direkt zu denselben Werten gelangen.

Für die spez. Reaktionsgeschwindigkeit ergaben sich folgende Werte:

mit Pyridin bei 45° $k = 0{,}01590$ — mit Pyridin bei 75° $k = 0{,}14717$
ohne Pyridin „ 45° $k = 0{,}02822$ — ohne Pyridin „ 75° $k = 0{,}18579$

Siehe Tabellen 24 und 25.

Tabelle 23.

Parallelversuche von 0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei Anwesenheit von 0,01 Mol. Pyridin bei 45° I—III, „ „ 75° IV—V

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	t'	IV $a-x$	V $a-x$
0	24,96	25,00	25,03	0	25,10	25,05
1	16,74	16,74	—	5	14,69	15,44
2	13,79	13,44	12,94	10	13,19	14,44
3	11,94	11,64	11,29	15	11,96	11,94
4	10,64	10,74	10,69	20	11,19	11,29
5	10,19	10,19	10,21	30	10,29	10,09
6	9,74	9,79	9,89	45	9,14	9,09
7	9,25	9,44	9,66	60	8,42	8,16
8	8,85	9,09	9,24	75	7,94	7,82
9	8,69	8,69	8,84	90	7,44	7,21
10	8,44	8,42	8,39	120	6,69	6,69
				180	5,69	5,74
				240	5,09	5,04
				300	4,69	4,64

Tabelle 24.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei Anwesenheit von 0,01 Mol. Pyridin. Versuchstemperatur: 25°. $a = 25{,}00$. Versuchsreihe: II.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
1	16,74	8,26	0,02074
2	13,44	11,56	0,01904
3	11,64	13,36	0,01781
4	10,74	14,26	0,01638
5	10,19	14,81	0,01519
6	9,79	15,21	0,01434
7	9,44	15,56	0,01384
8	9,09	15,91	0,01367
9	8,69	16,31	0,01389
10	8,42	16,58	0,01400

Mittel: $k = 0{,}01590$.

Tabelle 25.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei Gegenwart von 0,01 Mol. Pyridin. Versuchstemperatur: 75°. $a = 25{,}10$ cm³. Versuchsreihe: IV.

t'	$a-x$	x	k^{II}
0	25,10	0	—
5	14,69	10,41	0,35747
10	13,19	11,91	0,22379
15	11,96	13,14	0,20380
20	11,19	13,91	0,18352
30	10,29	14,81	0,14638
45	9,14	15,96	0,12838
60	8,42	16,68	0,11596
75	7,94	17,16	0,10763
90	7,44	17,66	0,10496
120	6,69	18,41	0,09746
180	5,69	19,41	0,08619
240	5,09	20,01	0,08152
300	4,69	20,41	0,07611

Mittel: $k = 0{,}14717$.

c) *Der Einfluss des Halogens im Säurehalogenid. Benzoylierung des Phenols mit Benzoylbromid.*

In der Folge erschien es uns lohnend, den Einfluss des Halogens im Säurechlorid zu studieren. Wir gingen zunächst zum Benzoylbromid über, indem wir die Benzoylierung des Phenols in der gewohnten Weise bei 25° ausführten und zwar mit Benzoylbromid. Dabei zeigte sich, dass die Halogene mit steigendem Atomgewicht die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, was im vorliegenden Falle sehr deutlich zu erkennen ist. Bei diesen Versuchen muss man sehr vorsichtig sein, dass beim Nachlassen der Reaktion die vorgelegte Lauge nicht in das Reaktionsgefäss gezogen wird.

Dass der Eintritt des Broms die Reaktion beschleunigt, kann man schon an Handversuchen leicht feststellen. Während Benzoylchlorid sich mit Wasser nur sehr langsam zersetzt und auch mit Alkohol nicht stark reagiert, findet beim Schütteln von Benzoylbromid mit Wasser starke Erwärmung und rasche Zersetzung unter Bromwasserstoff- und Brom-Abscheidung statt, während der Alkohol bei der eintretenden Reaktion ohne weiteres zum Sieden kommt.

Benzoylierung des Phenols mit Benzoyljodid.

Da Benzoyljodid im Handel nicht zu haben war, waren wir gezwungen, es selbst darzustellen, um den systematisch wichtigen Vergleich zwischen Cl, Br und J als Substituenten zu erhalten. Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von *Staudinger* und *Anthes*[1]), nach unseren Erfahrungen der besten für dieses Präparat. Wie die anderen Benzoylhalogene, so ist auch das Jodid in Wasser unlöslich und zersetzt sich schnell unter Jodwasserstoff- und Jod-Abscheidung, während es den Alkohol stark erwärmt. Es war also hier in den Handversuchen bei der Zersetzung mit Alkohol keine Steigerung der Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Bromid zu erkennen, hingegen bei der Zersetzung mit Wasser unverkennbar.

Die definitiven Messversuche wurden wie beim Chlorid und Bromid mit 0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoyljodid ausgeführt und ergaben bei der gleichen Temperatur von 25° eine deutliche Beschleunigung gegenüber Bromid und Chlorid, deren Verhältnis etwas geringer ist, als dasjenige der Halogenatomgewichte. Es ist immerhin anzunehmen, dass die spez. Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis der Halogenatomgewichte steigt; wenn wir die genauen Zahlen nur mit einer gewissen Annäherung erreichten, so rührt das daher, dass die Messungen mit dem Bromid und Jodid ziemlich schwer auszuführen waren, weil fast immer autokatalytische Beschleunigungen den normalen Reaktionsverlauf störten. Wir konnten infolgedessen in diesen Fällen nur die besten Werte aus verschiedenen Versuchsreihen zusammenstellen. (Fig. 7. Tabellen 26 und 27.)

[1]) B. **46**, 1423 (1913).

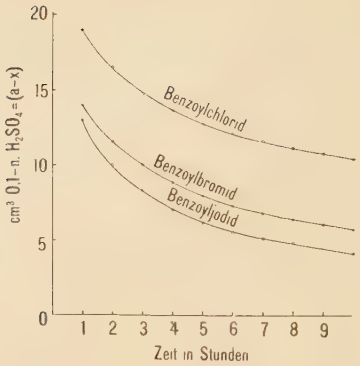


Fig. 7. Der Einfluss des Halogens im Säurehalogenid bei 25°.

Die Befürchtung, dass sich ein Teil des abgespaltenen Jodwasserstoffs zersetze, bestätigte sich nicht und so konnte auch in diesem Falle die Messung auf Grund der Titration des entweichenden Halogenwasserstoffs erfolgen. Auch die Reinheit des entstandenen Esters bewies, dass keine Jodabscheidung stattgefunden hatte; der Ester war wohl schwach gelblich, jedoch war es unmöglich, die diese Gelbfärbung verursachende Jodmenge zu bestimmen, so dass man sie als Spuren bezeichnen muss.

Verhältnis der Halogenatomgewichte: Cl : Br : J = 1,00 : 2,25 : 3,58
Verhältnis der spez. Reaktionsgeschwindigkeit von Benzoyl-Chlorid, -Bromid und -Jodid: 1,00 : 2,08 : 2,87.

Demnach wächst die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional mit dem Atomgewicht des eingeführten Halogens.

Tabelle 26.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylbromid bei 25°. $a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	14,00	11,00	0,03303
2	11,55	13,45	0,02577
3	10,00	15,00	0,02328
4	8,81	16,19	0,02268
5	7,92	17,08	0,02254
6	7,25	17,75	0,02259
7	6,77	18,33	0,02273
8	6,37	18,63	0,02285
9	6,02	18,98	0,02333
10	5,70	19,30	0,02408

Mittel: $k = 0{,}02429$.

Tabelle 27.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoyljodid bei 25°. $a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	13,00	12,00	0,03880
2	10,00	15,00	0,03320
3	8,28	16,72	0,03134
4	7,02	17,98	0,03161
5	6,15	18,85	0,03203
6	5,50	19,50	0,03271
7	5,10	19,90	0,03276
8	4,83	20,17	0,03262
9	4,48	20,52	0,03389
10	4,10	20,90	0,03625

Mittel: $k = 0{,}03352$.

Benzoylchlorid: $k = 0{,}01170$. Benzoylbromid: $k = 0{,}02429$. Benzoyljodid: $k = 0{,}03352$.

Der Einfluss von Substituenten im Benzoylchlorid.

Zum Studium der Wirkung von Substituenten im Benzoylchlorid wählten wir die beiden im Handel vorrätigen Nitroverbindungen: m- und p-Nitrobenzoylchlorid. Die o-Verbindung ist bei Temperaturerhöhung ein etwas explosionsgefährlicher Körper, soll sich aber nach der Vorschrift von *Mavrojannis*[1]) gut darstellen lassen: ob in genügender Reinheit, bleibe dahingestellt. Nur die reinsten krystallisierten Produkte liefern mit Phenol eine Lösung, während weniger reine Produkte sich nur teilweise lösen und deshalb für eine Messung im homogenen System unbrauchbar sind.

Die ersten orientierenden Versuche stellten wir bei 45° mit je 0,1 Mol. an, mussten aber bald konstatieren, dass diese Temperatur für unsere Methode viel zu niedrig war, indem aus der m- wie der p-Verbindung nach 72 Stunden Reaktionsdauer nur ca. 10% des gesamten Chlorwasserstoffs abgespalten wurde. Die Temperatur von 95° war eben noch genügend, um in günstiger Weise den Reaktionsverlauf messend zu verfolgen. Für die o-Verbindung wäre voraussichtlich noch eine höhere Temperatur nötig, so dass die Möglichkeit einer Messung sehr in Frage gestellt ist.

Schon die Tatsache, dass bei 45° die Geschwindigkeit der Reaktion nach unserer Methode unmessbar war, wies darauf hin, dass der Eintritt der Nitrogruppe in das Benzoylchlorid ziemlich verzögern muss, was die titrimetrische Bestimmung und Berechnung des k-Werts bei 95° auch bestätigte. Ausserdem zeigte sich, dass zwischen der m- und p-Verbindung kein Unterschied besteht (Figur 8, Tabelle 28 bis 30).

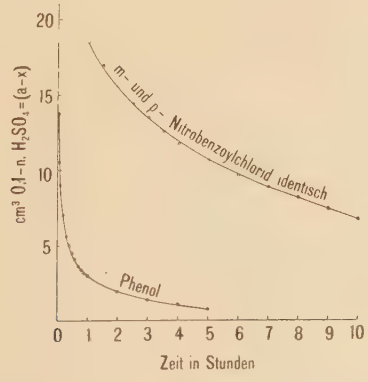


Fig. 8.

Benzoylierung von Phenol mit Nitrobenzoylchlorid bei 95°

[1]) C. r. **132**, 1055 (1901).

Tabelle 28.

Parallelversuche: 0,1 Mol. Nitrobenzoylchlorid und 0,1 Mol. Phenol bei 95°. Versuchsreihe I und II: m-Nitrobenzoylchlorid. Versuchsreihe III und IV: p-Nitrobenzoylchlorid.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	25,05	25,05	25,05	25,05 = a
1	18,35	18,25	18,50	18,95
1,5	16,93	16,90	17,02	17,50
2	15,58	15,60	15,53	15,95
2,5	14,50	14,45	14,50	14,77
3	13,40	13,50	13,47	13,70
3,5	12,51	12,65	12,56	12,80
4	11,85	11,75	11,76	12,05
5	10,57	10,68	10,74	10,80
6	9,73	9,70	9,72	9,85
7	8,70	8,90	8,93	8,95
8	8,00	8,20	8,22	8,12
9	7,20	7,42	7,50	7,45
10	6,71	6,81	6,76	6,71

Tabelle 29.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. m-Nitrobenzoylchlorid bei 95°. Versuchsreihe: I. $a = 25{,}05$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k II
0	25,05	0	—
1	18,35	6,70	0,01532
1,5	16,93	8,12	0,01412
2	15,58	9,47	0,01412
2,5	14,50	10,55	0,01434
3	13,40	11,65	0,01511
3,5	12,51	12,54	0,01582
4	11,85	13,20	0,01633
5	10,57	14,92	0,01761
6	9,73	15,32	0,01744
7	8,70	16,35	0,01904
8	8,00	17,05	0,02023
9	7,20	17,85	0,02289
10	6,71	18,34	0,02395

Mittel: $k = 0{,}01741$.

Tabelle 30.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid bei 95°. Versuchsreihe: III. $a = 25{,}05$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k II
0	25,05	0	—
1	18,50	6,55	0,01485
1,5	17,02	8,03	0,01389
2	15,53	9,52	0,01427
2,5	14,50	10,55	0,01434
3	13,47	11,58	0,01494
3,5	12,56	12,49	0,01570
4	11,76	13,29	0,01657
5	10,74	14,31	0,01662
6	9,72	15,33	0,01747
7	8,93	16,12	0,01830
8	8,22	16,83	0,01944
9	7,50	17,55	0,02161
10	6,76	18,29	0,02371

Mittel: $k = 0{,}01706$.

Benzoylchlorid: $k = 0{,}62412$.
m-Nitrobenzoylchlorid: $k = 0{,}01741$.
p-Nitrobenzoylchlorid: $k = 0{,}01706$.

Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung substituierter Phenole mit anorganischen und organischen Substituenten.

Nachdem wir im I. Teil unserer Arbeit am Phenol die Richtigkeit unserer Messmethode durch eine Kontrollmethode bestätigt haben, nahmen wir uns nun vor, in derselben Weise bei geeigneten Temperaturen, meist 25°, substituierte Phenole zu untersuchen, um den Einfluss der Substituenten selbst, sowie denjenigen der Konstitution, speziell der Stellungsisomerie, zu bestimmen.

Die Benzoylierung der Kresole.

Wir gingen zunächst zu den drei Kresolen über, von denen wir in gewohnter Weise je 0,1 Mol. mit 0,1 Mol Benzoylchlorid reagieren liessen. Dabei zeigte sich, dass der Eintritt der Methylgruppe die Reaktion verlangsamte. Wie die graphische Darstellung in Fig. 9

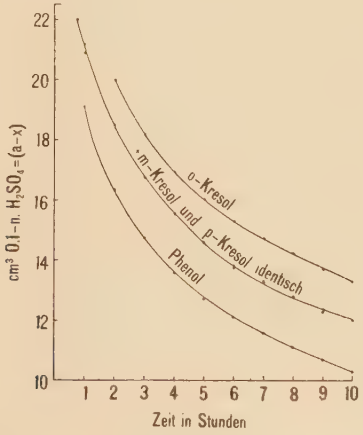


Fig. 9.
Benzoylierung der Kresole bei 25°.

und die Werte der Tabellen 31 bis 34 erkennen lassen, ist die Verzögerung in der o-Stellung am stärksten, während m- und p-Kresol wohl noch schwächer als Phenol, aber untereinander identisch sind, d. h. den gleichen Wert für k besitzen. Dass der Eintritt von Alkylgruppen die Reaktionsgeschwindigkeit bremst, wurde schon von *Bernoulli* und *Wege*[1]) an der Malonsäure festgestellt. Was den Einfluss der Stellungsisomerie auf die Reaktionsgeschwindigkeit anbetrifft, so gilt im allgemeinen, dass je näher die substituierte Stelle der OH-Gruppe liegt, umso stärker ihr Einfluss ist, so dass also das o-Kresol am stabilsten sein sollte, was durch unsere Versuche bestätigt wird.

[1]) Helv. **2**, 511 (1919).

Tabelle 31.

0,1 Mol. Kresol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Parallelversuche.
o-Kresol: I—III m-Kresol: IV—VI p-Kresol: VII—IX

t^h	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$
0	25,00	25,00	25,00	25,01	25,00	25,00	24,98	25,01	25,00 = a
0,75							22,00		
1				20,60	21,19		20,89	22,41	
2	20,21	20,00	20,02	18,20	18,40	18,40	18,10	19,08	18,50
3	18,12	18,20	18,16			16,72	16,79	16,64	16,75
4	16,95	16,75	17,00	15,30	15,60	15,51	15,64		15,54
5	15,97	16,05	16,00	14,61		14,56	14,75	14,66	14,60
6	15,30	15,30	15,35	13,84	13,86	13,85		13,53	13,77
7	14,84	14,73	14,76	13,20	13,37	13,27	13,98		13,29
8	14,40	14,26	14,27	12,75	12,85	12,81	13,43	12,80	12,78
9	13,77	13,70	13,75	12,35	12,55	12,40	13,00	12,34	12,30
10	13,40	13,31	13,28	12,00		12,02	12,48		12,05
11	12,80	12,90	12,95						
12	12,50	12,55	12,56						

Tabelle 32.

0,1 Mol. o-Kresol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: II.
$a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
2	20,00	5,00	0,00526
3	18,20	6,80	0,00551
4	16,75	8,25	0,00573
5	16,05	8,95	0,00551
6	15,30	9,70	0,00552
7	14,73	10,23	0,00549
8	14,26	10,74	0,00553
9	13,70	11,30	0,00573
10	13,31	11,69	0,00585
11	12,90	12,10	0,00606
12	12,55	12,45	0,00629

Mittel: $k = 0{,}00568$.

Tabelle 33.

0,1 Mol. m-Kresol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: VI.
$a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
2	18,40	6,60	0,00754
3	16,72	8,28	0,00731
4	15,51	9,49	0,00712
5	14,56	10,44	0,00708
6	13,85	11,15	0,00701
7	13,27	11,73	0,00699
8	12,81	12,19	0,00699
9	12,40	12,60	0,00706
10	12,02	12,98	0,00719

Mittel: $k = 0{,}00714$.

Tabelle 34.

0,1 Mol. p-Kresol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: IX. $a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
2	18,50	6,50	0,00739
3	16,75	8,25	0,00727
4	15,54	9,46	0,00709
5	14,60	10,40	0,00703
6	13,77	11,23	0,00710
7	13,29	11,71	0,00697
8	12,78	12,22	0,00702
9	12,30	12,70	0,00717
10	12,05	12,95	0,00716
	Mittel: $k = 0{,}00713$.		

Phenol: $k = 0{,}01170$.

o-Kresol: $k = 0{,}00568$. m-Kresol: $k = 0{,}00714$ p-Kresol: $k = 0{,}00713$.

Die Benzoylierung von Halogenphenolen.

Durch die an den drei Monochlorphenolen unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Messungen konnten wir feststellen, dass der Substituent Cl je nach seiner Stellung die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedener Richtung beeinflusst. Wie aus Fig. 10 und den Tabellen 35 bis 38 zu sehen ist, wirkt der Substituent in der o-Stellung wieder am meisten verzögernd, während er in m-Stellung gar keinen Einfluss hat. In p-Stellung ist die Wirkung gerade eine entgegengesetzte: die Reaktion wird stark beschleunigt oder mit anderen Worten: die p-Verbindung ist am wenigsten stabil.

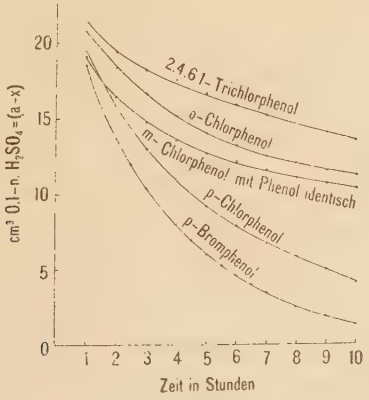


Fig. 10.

Benzoylierung von Halogenphenolen bei 25°

Tabelle 35.

0,1 Mol. Chlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Parallelversuche.
o-Chlorphenol: I—III. m-Chlorphenol: IV—V. p-Chlorphenol: VI—VIII.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$	V $a-x$	VI $a-x$	VII $a-x$	VIII $a-x$
0	24,91	24,90	25,00	24,91	24,91	25,00	25,00	25,00
1	20,90	19,52	20,81	20,01	18,90	19,30	19,50	19,50
2	18,34	18,19	18,40	16,48	16,45	15,95	15,78	16,01
3	17,02	16,77	16,71	14,74	14,80	12,55	13,00	12,94
4			15,22	13,26	13,54	10,25	11,00	11,00
5	14,00	14,10	14,07	12,60	12,70	8,70	9,20	9,18
6	13,20	13,35	13,25	12,10	12,15	7,45	7,90	7,85
7	12,50	12,62	12,55	11,62	11,59	6,35	6,80	6,80
8	12,04	12,00	12,05	11,14	11,09	5,45	5,90	5,85
9	11,60	11,50	11,59	10,65	10,69	4,60	5,00	4,90
10	11,11	11,21	11,24	10,32	10,41	3,86	4,20	4,15
11						3,10	3,45	3,40

Tabelle 36.

0,1 Mol. o-Chlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Versuchsreihe: III. $a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
1	20,81	4,19	0,00846
2	18,40	6,60	0,00794
3	16,71	8,29	0,00770
4	15,22	9,78	0,00793
5	14,07	10,93	0,00812
6	13,25	11,75	0,00818
7	12,55	12,45	0,00833
8	12,05	12,95	0,00840
9	11,59	13,41	0,00856
10	11,24	13,76	0,00871

Mittel: $k = 0{,}00823$.

Tabelle 37.

0,1 Mol. m-Chlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Versuchsreihe: V. $a = 24{,}91$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	24,91	0	—
1	18,90	6,01	0,01339
2	16,45	8,46	0,01116
3	14,80	10,11	0,01062
4	13,54	11,37	0,01040
5	12,70	12,21	0,01008
6	12,15	12,76	0,00974
7	11,59	13,32	0,00968
8	11,09	13,82	0,00977
9	10,69	14,22	0,00989
10	10,41	14,50	0,00994

Mittel: $k = 0{,}01047$.

Tabelle 38.

0,1 Mol. p-Chlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Versuchsreihe: VII. $a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
1	19,50	5,50	0,01186
2	15,78	9,22	0,01291
3	13,00	12,00	0,01433
4	11,00	14,00	0,01570
5	9,20	15,80	0,01795
6	7,90	17,10	0,01997

Mittel: $k = 0{,}01545$

Phenol: $k = 0{,}01170$.

o-Chlorphenol: $k = 0{,}00823$. m-Chlorphenol: $k = 0{,}01047$ p-Chlorphenol: $k = 0{,}01545$

Eine Untersuchung des p-Bromphenols bei gleicher Temperatur bestätigte eine schon in früheren Arbeiten[1]) des Institutes gemachte Erfahrung, dass bei Halogenverbindungen die spez. Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis der Halogenatomgewichte zunimmt. Es sei an dieser Stelle auf unsere Messungen am Benzoyl-chlorid, -bromid und -jodid zurückverwiesen (Fig. 5, Tabelle 19 und 20). Fig. 10 und die Tabellen 39 und 42 zeigen, dass p-Bromphenol sich beim Benzoylieren als weniger stabil erweist, als die entsprechende Chlorverbindung.

Verhältnis Cl : Br = 1,00 : 2,25

K des p-Chlorphenols: K des p-Bromphenols = 1,00 : 1,66

Die Benzoylierung des 2,4,6-Trichlorphenols nahmen wir bei 25 und 85° vor. Dieser in seiner Struktur symmetrische Körper wies eine ungleich grössere Stabilität auf als die übrigen untersuchten Halogenphenole. Wie aus Fig. 10 und Tabellen 39 bis 41 ersichtlich ist, setzt die Gegenwart von 3 Chloratomen die spez. Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend herab; es mag dies einerseits eine Folge der symmetrischen Struktur, der sogenannten Kreiselsymmetrie sein, kann aber gleichzeitig durch die Einführung eines zweiten und dritten gleichen Substituenten, in unserem Falle Cl, erklärt werden, eine weitere Bestätigung früherer Resultate[2]) unseres Instituts.

Tabelle 39.

0,1 Mol. 2,4,6-Trichlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 85°: Reihe I—II.
0,1 Mol. p-Bromphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°: III—IV.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	25,05	25,00	25,05	25,05
1	18,35	19,00	18,41	18,55
2	16,60	16,75	13,75	13,70
2,5	|	|	12,05	12,00
3	15,25	15,25	10,50	10,40
3,5	|	|	9,08	9,12
4	14,05	14,00	7,95	8,00
4,5	|	|	6,85	6,95
5	13,00	13,08	5,90	6,00
5,5	|	|	5,35	5,25
6	12,24	12,29	4,50	4,61
6,5	|	|	3,91	4,00
7	11,60	11,65	3,29	3,45
8	11,05	10,95	2,43	2,50
9	10,30	10,34	1,74	1,86
10	9,65	9,71	1,20	1,30

[1]) Photolyse von Halogenalkylen, Diss. *H. Schneider*, Basel 1924.
[2]) *F. Bürki*, Helv. **I**, 249 (1918); *Bernoulli* und *Wege*, loc. cit.

Tabelle 40.

0,1 Mol. 2,4,6-Trichlorphenol-1 und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. $a = 25{,}05$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,05	0	—
1	21,30	3,75	0,00739
2	19,41	5,64	0,00642
3	18,27	6,78	0,00575
4	17,60	7,45	0,00521
5	16,70	8,35	0,00521
6	15,90	9,15	0,00530
7	15,25	9,80	0,00538
8	14,70	10,35	0,00549
9	14,10	10,95	0,00574
10	13,55	11,50	0,00602

Mittel: $k = 0{,}00579$.

Tabelle 41.

0,1 Mol. 2,4,6-Trichlorphenol-1 und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 85°. Versuchsreihe: II. $a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
1	19,00	6,00	0,01328
2	16,75	8,25	0,01090
3	15,25	9,75	0,00992
4	14,00	11,00	0,00970
5	13,08	11,92	0,00952
6	12,29	12,71	0,00954
7	11,65	13,65	0,00984
8	10,95	14,05	0,01002
9	10,34	14,66	0,01049
10	9,71	15,29	0,01120

Mittel: $k = 0{,}01044$.

Phenol bei 25°: $k = 0{,}01170$.
Trichlorphenol bei 25°: $k = 0{,}00579$.
p-Bromphenol bei 25°: $k = 0{,}02567$.

Phenol bei 85°: $k = 0{,}37187$.
Trichlorphenol bei 85°: $k = 0{,}01044$.

Tabelle 42.

0,1 Mol. p-Bromphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: IV. $a = 25{,}05$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,05	0	—
1	18,55	6,50	0,01470
2	13,70	11,35	0,01830
2,5	12,00	13,05	0,02021
3	10,40	14,65	0,02313
3,5	9,12	15,93	0,02602
4	8,00	17,05	0,02944
4,5	6,95	18,10	0,03094
5	6,00	19,05	0,03961

Mittel $k = 0{,}02567$

Die Benzoylierung der Mononitrophenole.

Die drei Nitrophenole konnten wir nicht bei der allgemeinen Vergleichstemperatur von 25° messen, da alle drei Isomere bei dieser Temperatur im Benzoylchlorid zu wenig löslich sind. Die Versuche mit der o-Verbindung führten wir bei 45° aus, wo die Reaktion mit mässiger Geschwindigkeit verläuft. Für m- und p-Nitrophenol musste die Versuchstemperatur auf 75° erhöht und ein Überschuss an Benzoyl-

chlorid angewandt werden, um eine Lösung zu erhalten; erstgenannte Verbindung wurde mit 3, letztere mit 4 Teilen Benzoylchlorid benzoyliert. Die Phenole spielen bei Benzoylierungen die Rolle von Alkoholen, behalten aber, wie aus unseren Resultaten bei den Kresolen und Halogenphenolen hervorgeht, ihren Charakter als Pseudosäuren bei, da Halogen- und Nitrogruppen negativierend wirken, allerdings mit Ausnahme der o-ständigen. Fig. 11 und die Tabellen 43 bis 46 veranschaulichen die Wirkung der Nitrogruppe in den drei Stellungen. Während ihr Eintritt in o-Stellung etwas bremsend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt, ruft sie in m- und p-Stellung eine Beschleunigung hervor, und zwar trotz des Überschusses an Benzoylchlorid, der, wie beim Phenol gezeigt wurde, an und für sich k herabdrückt.

Tabelle 43.

Die Parallelversuche der Mononitrophenole.

I—II; o-Nitrophenol 0,1 Mol. und Benzoylchlorid 0,1 Mol. 45°.
III—V: m-Nitrophenol 0,1 Mol. und Benzoylchlorid 0,3 Mol. 75°.
VI—VIII: p-Nitrophenol 0,1 Mol. und Benzoylchlorid 0,4 Mol. 75°

t'	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$	V $a-x$	VI $a-x$	VII $a-x$	VIII $a-x$
0	25,00	25,00	25,05	25,05	25,05	25,05	25,05	25,05
5			17,18	17,40	17,28	17,90	17,40	17,52
10			13,50	13,55	13,50	15,00	14,65	15,11
15			11,30	11,32	11,19	13,10	12,32	13,35
20			10,00	9,88	9,75	11,90	11,10	11,65
25			8,51	8,71	8,75	10,70	9,90	10,47
30			8,15	8,15	8,00	9,40	8,62	9,35
35						8,75	8,01	8,66
40						7,95	7,55	7,96
45			6,20	6,32	6,25	7,65	6,60	7,45
60	19,52		5,43	5,45	5,35	5,80	5,50	5,90
75						4,75	4,41	4,75
90			4,24	4,13	4,20	3,80	3,51	3,75
110						2,55	2,48	2,57
120	15,15	15,25	3,00	3,09	3,05			
125						1,70	1,65	1,71
150						0,50	0,53	0,55
180	13,40	13,45	2,15	2,15	1,90			
240	12,26	12,25		1,50	1,21			
255			1,35					
300	11,30	11,25	0,80	0,65	0,70			
360	10,45	10,55	0,40	0,35	0,27			
420	10,05	10,02						
480	9,60	9,58						
540	9,31	9,25						
600	8,94	9,00						

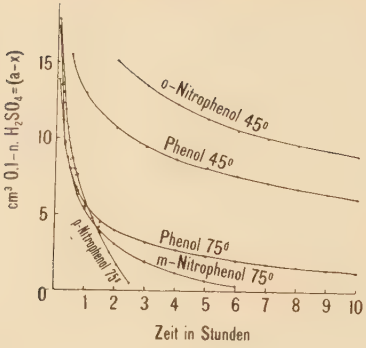


Fig. 11.

Benzoylierung der Mononitrophenole bei 45° bez. 75°.

Tabelle 44.

0,1 Mol. o-Nitrophenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: I. $a = 25{,}00$ cm³.

t^h	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
1	19,52	5,48	0,01180
2	15,15	9,85	0,01439
3	13,40	11,60	0,01344
4	12,26	12,74	0,01282
5	11,30	13,70	0,01267
6	10,45	14,55	0,01285
7	10,05	14,95	0,01249
8	9,60	15,40	0,01253
9	9,31	15,69	0,01247
10	8,94	16,06	0,01278

Mittel: $k = 0{,}01282$.

Tabelle 45.

0,1 Mol. m-Nitrophenol und 0,3 Mol. Benzoylchlorid bei 75°. Versuchsreihe: V. $a = 25{,}05$ cm³.

t'	$a-x$	x	k^{II}
0	25,05	0	—
5	17,28	7,77	0,22638
10	13,50	11,55	0,22684
15	11,19	13,86	0,23022
20	9,75	15,30	0,23247
25	8,75	16,30	0,23317
30	8,00	17,05	0,23550
45	6,25	18,80	0,23523
60	5,35	19,70	0,22968
90	4,20	20,85	0,21996
120	3,05	22,00	0,25596

Mittel: $k = 0{,}23254$.

Tabelle 46.

0,1 Mol. p-Nitrophenol und 0,4 Mol. Benzoylchlorid bei 75°. Versuchsreihe: VIII. $a = 25{,}05$ cm³.

t'	$a-x$	x	k^{II}
0	25,00	0	—
5	17,52	7,53	0,21638
10	15,11	9,94	0,17442
15	13,35	11,70	0,16290
20	11,65	13,40	0,17000
25	10,47	14,58	0,17430
30	9,35	15,70	0,18555
35	8,66	16,39	0,19030
40	7,96	17,09	0,20090
45	7,45	17,60	0,20935
60	5,90	19,15	0,23035

Mittel: $k = 0{,}19145$.

Tabelle 47.

Zusammenstellung der spez. Reaktionsgeschwindigkeiten.

T^0	Phenol	Benzoylhalogenid	k^{II}
25	Phenol	Benzoylchlorid	0,01170
35	„	„	0,02184
45	„	„	0,02822
55	„	„	0,05645
65	„	„	0,10385
75	„	„	0,18579
85	„	„	0,37187
95	„	„	0,62412
45	Phenol und 0,1 Pyridin	„	0,01590
75	„ „ „ „	„	0,14717
25	Phenol	Benzoylchlorid	0,01170
25	„	Benzoylbromid	0,02429
25	„	Benzoyljodid	0,03352
95	„	m-Nitrobenzoylchlorid	0,01741
95	„	p-Nitrobenzoylchlorid	0,01706
25	„	Benzoylchlorid	0,01170
25	„	3 Benzoylchlorid	0,00770
25	3 Phenol	Benzoylchlorid	0,02572
25	o-Kresol	„	0,00568
25	m-Kresol	„	0,00714
25	p-Kresol	„	0,00713
25	o-Chlorphenol	„	0,00823
25	m-Chlorphenol	„	0,01047
25	p-Chlorphenol	„	0,01545
25	p-Bromphenol	„	0,02567
25	2,4,6-Trichlorphenol-1	„	0,00579
85	„	„	0,01044
45	o-Nitrophenol	„	0,01282
75	m-Nitrophenol	3 Benzoylchlorid	0,23254
75	p-Nitrophenol	4 Benzoylchlorid	0,19145

Chemischer Teil.

Identifizierung der Reaktionsprodukte und Qualität des Ausgangsmaterials.

Phenol: Der Erstarrungspunkt des zu den Messungen verwandten Phenols „*Kahlbaum*“ wurde im *Shukoff*'schen Apparat zu 40,6° festgestellt. Der Siedepunkt des Benzoylchlorids „Siegfried“ betrug unter 751,00 mm 197—198°. Benzoylchlorid „Kahlbaum“ siedete unter

744,65 mm zwischen 196 und 197°, wovon 80% bei 196°. Von einer jeweiligen Reinigung sahen wir ab, da sich ja doch innert kurzer Zeit wieder geringe Mengen Chlorwasserstoff abspalten, was in unserm Fall belanglos war. Das spez. Gewicht bestimmten wir im Pyknometer für das erstgenannte Produkt zu $D_{15} = 1{,}2124$; für das zweite $D_{15} = 1{,}2111$. Zu den Vorversuchen hatten wir Phenol vom Erstarrungspunkt 39,7° gebraucht, welcher Unterschied jedoch gar keinen Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeit hatte, wie wir später feststellten. Auch beim Benzoylchlorid konnten wir für eine Differenz von 1° in der Siedetemperatur dasselbe beobachten, so dass also geringe Verunreinigungen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode absolut keinen Einfluss haben. Das Benzoylchlorid kann nach *Victor Meyer*[1]) durch Chlorbenzoylchlorid oder Benzalchlorid, nach *Hoffmann* und *Meyer*[2]) auch durch Benzaldehyd verunreinigt sein.

Das Benzoylierungsprodukt des Phenols, der Benzoesäure-phenylester, wurde zur Reinigung zunächst mit Wasser, dann mit Sodalösung und schliesslich nochmals mit Wasser auf dem Wasserbad erhitzt, wo er gegen 70° schmilzt und auf diese Weise sich gut von dem noch anhaftenden Chlorwasserstoff befreien lässt. Der geschmolzene Ester wird mit heissem Wasser gut ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion, dann abgekühlt, abgenutscht, getrocknet und aus Alkohol bis zur Erreichung eines konstanten Schmelzpunktes umkrystallisiert. Smp. 68—69°[3]).

Die Reaktionsprodukte der übrigen Versuche wurden in gleicher oder doch ähnlicher Weise gereinigt. Bei der Sodabehandlung des Phenylesters aus dem Ansatz 1 Benzoylchlorid: 3 Phenol trat eine auffallende Rotfärbung ein, die wir bei allen Benzoylierungen des Phenols beobachteten und die bei schwachem Säureüberschuss verschwand, sich also genau verhielt wie Phenolphtaleïn. Es scheint gar nicht ausgeschlossen zu sein, dass sich als zu vernachlässigende Nebenreaktion Spuren von Phenolphtalein bilden, die ja genügen, um mit Alkali eine Rotfärbung hervorzurufen.

Das Rohprodukt enthielt in diesem Falle natürlich überschüssiges Phenol, das mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen wurde. Es war im Anfang flüssig und bildete beim Stehenlassen feine nadelförmige Krystalle. Der aus Alkohol krystallisierte Phenylester zeigte ebenfalls den Smp. 68—69°.

Das Rohprodukt der Phenolbenzoylierung mit überschüssigem Benzoylchlorid war flüssig. Beim Stehenlassen, besonders in geschlossenem Gefäss, krystallisierte der Phenylester in dicken monoklinen[4]) Säulen aus, die eine Länge von ca. 10 cm erreichten bei 10 mm Dicke und in der üblichen Art gereinigt wurden. Smp. 68—69°.

[1]) B. **24**, 4251 (1891).
[2]) B. **25**, 209; (1892).
[3]) *Guareschi*, J. pr. [2] **36**, 8 (1887).
[4]) J. **1879**, 675.

Der bei Anwesenheit von Pyridin entstandene Phenylester sowie der durch Benzoylbromid und -Jodid erhaltene zeigten den gleichen Schmelzpunkt. Das verwendete Benzoylbromid besass folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht $d^{15} = 1{,}570$.
Sdp. 217—218° unter 745 mm.

Das spez. Gew. des von uns selbst hergestellten Benzoyljodids fanden wir $d^{15} = 1{,}772$*). Bei zweimaliger Destillation im Vakuum betrug der Sdp. unter 12 mm = 113—114°. Die titrimetrische Bestimmung des Jodids mit Natriumthiosulfat[1]) ergab:

Gef. 0,4639 gr Benzoyljodid = $^1/_{1000}$ Mol. = 19,65 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
Ber. 0,4639 gr Benzoyljodid = $^1/_{1000}$ Mol. = 20,00 cm³ „

Das würde einem Gehalt von 98,25% reinem Benzoyljodid entsprechen. Da wir gesehen haben, dass beim Chlorid der Reinheitsgrad keinen grossen Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeit hat, so dürfte das auch für die analogen Halogenide gelten. Im übrigen wurde das Benzoyljodid jeweils vor dem Gebrauch zur Entfernung des abgeschiedenen Jods mit Quecksilber geschüttelt, bis es farblos oder höchstens nur noch schwach gelblich war, und rasch filtriert.

	Spez. Gew. der Benzoylhalogenide	Verhältnis der spez. Gew.	Verhältnis der Halogenatomgew.
Cl	1,211	1,00	1,00
Br	1,570	2,70	2,25
J	1,772	3,70	3,58

Die *Nitrobenzoesäure-phenylester.* m-Nitrobenzoesäure-phenylester war nach vollendeter Messung bei 95° noch flüssig. Nach erfolgter Reinigung erhielten wir aus Alkohol weisse federförmige Krystalle vom Smp. 97,5—98°*).

Die entsprechende Paraverbindung war als Rohprodukt bei 95° schon erstarrt und gab aus Alkohol gleiche Krystalle, jedoch mit dem Smp. 127,5°*).

Die Schmelzpunkte der verwendeten Nitrobenzoylchloride: m-Nitrobenzoylchlorid: Smp. 33°, p-Nitrobenzoylchlorid, Smp. 75°.

Die *Kresylester.* Das Reaktionsprodukt des o- und m-Kresols war flüssig und wurde, nach der üblichen Behandlung, im Scheidetrichter gut mit Wasser nachgewaschen, abgezogen, in Äther gelöst, mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und schliesslich der Ester fraktioniert. Bei der zweiten Destillation lag der Sdp. für o-Kresylester bei 307—308° (307)[2]) unter 728,2 mm (schwach gelb gefärbt $d_{15} = 1{,}5726$*), für m-Kresylester Sdp. 312—313° (313—314)[2]) unter

[1]) *Treadwell*, Anal. Chem. II, 557.

[2]) *Engelhardt, Latschinow*, Z. **5**, 621 (1869); *Kekulé* B. **7**, 1007 (1874); *Béhal, Choay*, Bl. [3] **11**, 603 (1894).

*) In der Literatur nicht angegeben.

745 mm. Rosa Krystalle schieden sich erst nach längerem Stehen aus und zeigten den Smp. 53—54°.

Die Paraverbindung war von vornherein fest und wurde rein aus Alkohol in weissen krystallinen Nadeln vom Smp. 70,6°[1]) erhalten.

Die Siedepunkte der angewandten Kresole:

o-Kresol: 189—190° unter 745 mm
m-Kresol: 200—201° unter 743,5 mm
p-Kresol: 199—200° unter 743,5 mm

Die *Halogenphenylester.* o-Chlorphenylester war bei 25° als Rohprodukt flüssig und zeigte gereinigt nach zweimaliger Destillation den Sdp. 212—213 unter 745 mm. (*Stenhouse, Mosso:* 213—214)[2]). m- und p-Verbindung waren fest; erstere lieferte aus Alkohol weisse Krystalle vom Smp. 70°*), letztere weisse schuppenförmige glänzende Krystalle vom Smp. 86,5°. (*Stenhouse* 87°)[2]). Der p-Bromphenylester war bereits nach ca. vierstündiger Reaktionsdauer fest; aus Alkohol krystallisierten glänzende weisse Blättchen vom Smp. 102—103° (102—103)[3]).

Der aus dem 2,4,6-Trichlorphenol-1 erhaltene Ester erstarrte schon nach erfolgter Messung im Reaktionsgefäss; das Reinprodukt krystallisierte in weissen Nadeln vom Smp. 70° (*Daccomo* 70°)[4]).

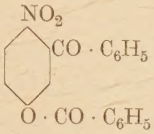
Die Qualität der verwendeten Halogenphenole:

o-Chlorphenol: Sdp. 175—176° unter 750 mm
m-Chlorphenol: Smp. 28—28,5°
p-Chlorphenol: Smp. 37°
p-Bromphenol: Smp. 63°
2,4,6-Trichlorphenol-1: Smp. 67°

Die *Nitrophenylester.* Die Benzoylierung des o-Nitrophenols wurde nicht wie die Meta- und Paraverbindung bei 75°, sondern bei 45° an der Grenze der Messbarkeit ausgeführt, da o-Nitrophenol dampfflüchtig ist, was schon bei 25° eine schwache Gelbfärbung der vorgelegten Lauge bedingte. Der ungereinigte Ester war noch flüssig, erst später fand eine Ausscheidung von Krystallen statt. Nach der Reinigung erhielt man aus Alkohol, Aceton und Ligroin gelbliche Krystalle vom Smp. 58° (*Hübner:* 58°)[5]). Den m-Nitrophenylester erhielten wir aus Alkohol in weichen voluminösen weissen Nadeln vom Smp. 93—94° (*Neumann:* 93°)[6]). Bei dem Benzoesäure-p-nitrophenylester trat bezüglich des Schmelzpunktes eine Differenz ein je nach der angewandten Menge Benzoylchlorid. Beide Reaktionsprodukte waren fest und gaben aus Alkohol weisse Nadeln, die aber im Verhältnis p-Nitrophenol: Benzoylchlorid = 1 : 1 den für Paranitrophenylester richtigen Smp. 141° (*Hübner* 142°)[5]) hatten, während bei Anwendung von überschüssigem

[1]) *Guareschi,* J. pr. [2] **36,** 8 (1887); *Barner,* J. **1882,** 368.
[2]) J. **1887,** 1301.
[3]) J. pr. [2] **51,** 213 (1894); G. **28,** I, 216 (1898).
[4]) B. **18,** 1164 (1885).
[5]) A. **210,** 379ff. (1881). [6]) B. **19,** 2979 (1885).
*) In der Literatur nicht angegeben.

Benzoylchlorid der Smp. nur 110—112 betrug, was dem Smp. des p-Nitrophenols entspricht; da wir einen dreifachen Überschuss an Benzoylchlorid und eine typische Reaktionskurve haben, ist es vollständig ausgeschlossen, dass es sich um unzersetztes Nitrophenol handeln könnte, es ist vielmehr anzunehmen, dass eine weitergehende Benzoylierung eingetreten ist, z. B. durch Eintritt des Benzoylrestes in den Benzolkern des Nitrophenols beispielsweise in folgender Form:



ein Körper, den man als 1-Benzoesäure-4-nitro-5-benzoyl-phenylester bezeichnen könnte. Beim m-Nitrophenylester besassen beide Produkte einen identischen Smp., eine Bestätigung der im physikalisch-chemischen Teil festgestellten grösseren Stabilität des m-Nitrophenols dem Benzoylchlorid gegenüber.

Die Schmelzpunkte der angewandten Nitrophenole:

o-Nitrophenol: Smp. 44,5—45°
m-Nitrophenol: Smp. 96°
p-Nitrophenol: Smp. 113°

Alle erhaltenen Ester zeigten also die für sie in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte oder Siedepunkte, sofern dieselben dort verzeichnet sind.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Der bisher nur für Gase und verdünnte Lösungen postulierte Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$ gilt hier bei der Benzoylierung einwertiger Phenole mit sehr guter Annäherung auch für hochkonzentrierte Lösungen, bzw. überhaupt *ohne* nicht an der Reaktion beteiligtes Lösungsmittel. Feststellung durch zwei voneinander unabhängige Methoden, die zu denselben Resultaten führen.

2. Durch Erhöhung der Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an.

3. Überschüssiges Phenol beschleunigt die Benzoylierung; überschüssiges Benzoylchlorid verzögert dieselbe.

4. Pyridin in gleichen Äquivalentteilen wie die Reaktionskomponenten oder im Überschuss angewandt, wirkt als Katalysator; bei geringerem Pyridinzusatz wird die Reaktion gebremst.

5. Der Einfluss des Halogens im Benzoylhalogenid ist derart, dass die spez. Reaktionsgeschwindigkeit annähernd im Verhältnis der Halogenatomgewichte zunimmt.

6. Die Nitrogruppe als Substituent im Benzoylchlorid setzt in m- und p-Stellung die Reaktionsgeschwindigkeit herab.

7. Die drei Kresole sind gegen Benzoylchlorid stabiler als Phenol, am stabilsten das o-Kresol, also da wo der Substituent der OH-Gruppe am nächsten steht.

8. Der Eintritt der Methylgruppe vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit.

9. Der Substituent Cl im Phenol verlangsamt die Reaktion in o-Stellung, ist ohne Wirkung in m-Stellung und beschleunigt sie in p-Stellung.

10. Der Eintritt von zwei weiteren Chloratomen drückt den k-Wert noch mehr herab als bei der o-Verbindung, verglichen mit Phenol.

11. p-Chlorphenol ist stabiler als p-Bromphenol; k nimmt im angenäherten Halogenatomgewichtsverhältnis zu.

12. Die Nitrogruppe als Substituent im Phenol ergab für die o-Verbindung eine grössere Stabilität als für Phenol, für die m- und p-Verbindung dagegen eine bedeutend geringere.

13. Im allgemeinen konnten wir feststellen, dass die Stabilität von substituierten Phenolen gegen Benzoylchlorid mit der Entfernung des Substituenten von der OH-Gruppe abnimmt, so dass die o-Verbindungen die stabilsten, die p-Verbindungen die reaktionsfähigsten sind, während die m-Verbindungen eine Mittelstellung einnehmen.

Curriculum vitae.

Ich, *Alexander St. Goar* von Basel, wurde am 29. April 1896 in Zürich geboren, als Sohn des Kaufmanns *Franz Heinrich St. Goar* und dessen Gattin Lina, geborene *Liebrich*. Meine erste Schulbildung erhielt ich an der Bürgerschule zu Döbeln in Sachsen, wo ich auch später das Realgymnasium besuchte. Die Maturitätsprüfung bestand ich Ostern 1916 am Realgymnasium zu Blasewitz bei Dresden, worauf ich zwei Semester an der Technischen Hochschule in Dresden Chemie studierte. Vom Sommersemester 1917 an setzte ich mein Studium an der Universität Basel fort und unterbrach dasselbe vom Sommersemester 1918 bis zum Sommersemester 1922, während welcher Zeit ich in der Industrie als Chemiker tätig war. Mit dem Sommersemester 1922 nahm ich mein Studium an der Universität Basel wieder auf und bestand im Sommer 1923 das erste, im Sommer 1924 das zweite Vorexamen.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* begann ich nun die Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation. Ausserdem arbeitete ich in den Jahren 1922 bis 1925 je 4 Monate als Assistent im Laboratorium des Kantonschemikers Herrn Prof. Dr. *H. Kreis*, wo ich auch gegenwärtig wieder im Dienst stehe.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica folgender Herren Professoren und Dozenten:

Buhle, Förster, Helm, E. Müller, Drude, Hallwachs, Scholl, Fichter, Bernoulli, Hagenbach, Schmid, Zickendraht, Rupe, Kreis, Reinhard, Bürki, Zehnder, Janner.

Allen diesen Herren bin ich zu Dank verpflichtet, besonders aber Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* für die freundliche Förderung der vorliegenden Arbeit und Herrn Prof. Dr. *H. Kreis* für das mir stets erwiesene Wohlwollen.